

(54) READILY ALKALI-SOLUBLE POLYESTER

(11) 4-214719 (A) (43) 5.8.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-409990 (22) 11.12.1990

(71) NIPPON ESTER CO LTD (72) ATSUKO UEDA(1)

(51) Int. Cl.⁵ C08G63/688, C08G63/183, D01F6/84, D01F8/14//D06M11/38, D06M101/32

PURPOSE: To obtain a readily alkali-soluble polyester suitable as a readily soluble component in conjugate fiber composed of a sparingly soluble component and the readily soluble component.

CONSTITUTION: A readily alkali-soluble polyester in which at least $\geq 80\text{mol}\%$ of constituent units obtained by copolymerizing an isophthalic acid component having sulfonate group with a 5-25mol ethylene oxide adduct of bisphenol A or bisphenol S in a specific proportion are ethylene terephthalate units. The aforementioned readily alkali-soluble polyester has ≥ 0.5 intrinsic viscosity. Thereby, the readily alkali-soluble polyester, having excellent characteristics (heat resistance and mechanical characteristics) essential to the polyester and excellent in spinning properties and processability is economically obtained.

(54) PRODUCTION OF POLYETHERS

(11) 4-214722 (A) (43) 5.8.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-410663 (22) 14.12.1990

(71) ASAHI GLASS CO LTD (72) YUKIO MATSUMOTO(2)

(51) Int. Cl.⁵ C08G65/30

PURPOSE: To obtain terminal oxyethylated polyethers with a low impurity content such as a decomposed catalyst by synthesizing polyethers using a multiple metallic cyanide complex catalyst and reacting with terminals of the resultant polyethers with ethylene oxide.

CONSTITUTION: An alkali metal or its compound is added to polyethers synthesized by using a multiple metallic cyanide complex catalyst and containing the catalyst to deactivate the catalyst. Adsorption treatment is then carried out in the presence of water and the resultant polyethers are filtered and subsequently dehydrated to afford the purified polyethers or ethylene oxide is further reacted therewith after deactivating the catalyst. The adsorption treatment is then performed in the presence of water and the obtained polyethers are filtered and then dehydrated to provide the purified terminal oxyethylated polyesters.

(54) POLYARYL ETHER KETONE AND ITS PRODUCTION

(11) 4-214723 (A) (43) 5.8.1992 (19) JP

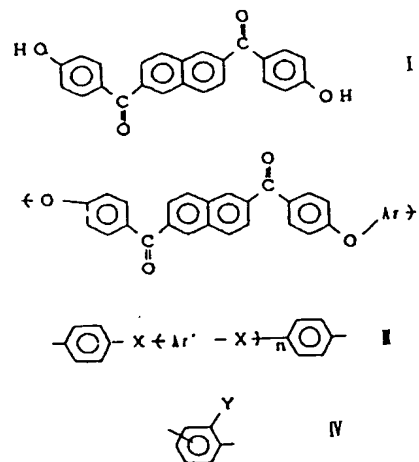
(21) Appl. No. 2-410612 (22) 14.12.1990

(71) TEIJIN LTD (72) AKIO NAKAISHI(3)

(51) Int. Cl.⁵ C08G65/40

PURPOSE: To obtain a polyaryl ether ketone, having a high polymerization degree and excellent in heat resistance, mechanical characteristics, chemical stability, etc., and stably and efficiently produce the aforementioned polyaryl ether ketone.

CONSTITUTION: An aromatic dihydroxy compound expressed by formula I is thermally reacted with an aromatic dihalo compound (e.g. 4,4'-difluorobenzophenone) having an electron attractive group at the o-or p-position with respect to the halogen atoms in the presence of an alkali compound (e.g. sodium carbonate) to afford the objective polyaryl ether ketone, mainly composed of recurring units expressed by formula II (Ar is formulas III and/or IV (Ar' is bifunctional aromatic group; X is bifunctional electron attractive group; Y is monofunctional electron attractive group; n is 0 or 1)) and having ≥ 0.2 intrinsic viscosity.



特開平4-214722

(43) 公開日 平成4年(1992)8月5日

(51) Int.Cl.³

C 0 8 C 65/30

識別記号

N Q C

庁内整理番号

9167-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平2-410663
 (22) 出願日 平成2年(1990)12月14日

(71) 出願人 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 (72) 発明者 松本 幸夫
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町150番地
 旭硝子株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 正司 信義
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町150番地
 旭硝子株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 小沢 成幸
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町150番地
 旭硝子株式会社中央研究所内
 (74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 ポリエーテル類の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 複合金属シアン化物錯体触媒を用いて合成されたポリエーテル類から触媒分解物等の不純物の少ないポリエーテル類を得る。また、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて合成されたポリエーテル類の末端にエチレンオキシドを反応させた後、触媒分解物等の不純物の少ない末端オキシエチレン化ポリエーテル類を得る。

【構成】 複合金属シアン化物錯体触媒を用いて合成された触媒を含有するポリエーテル類にアルカリ金属やその化合物を添加して触媒を失活させ、次いで水存在下に吸着処理を行なって濾過し、その後脱水して精製されたポリエーテル類を得る。また、触媒を失活させた後エチレンオキシドを反応させ、次いで水存在下に吸着処理を行なって濾過し、その後脱水して精製された末端オキシエチレン化ポリエーテル類を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】複合金属シアン化物錯体触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するイニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシサイドを開環付加反応させて得られた上記触媒を含むポリエーテル類をアルカリ金属あるいはその化合物からなる処理剤で処理して上記触媒を失活させ、次いで水と吸着剤を加えて水存在下で吸着処理した後濾過して吸着剤を除去し、その後脱水処理することを特徴とするポリエーテル類の製造方法。

【請求項2】アルカリ金属あるいはその化合物が、アルカリ金属単体、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属アルコラート、およびアルカリ金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1の方法。

【請求項3】複合金属シアン化物錯体触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するイニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシサイドを開環付加反応させて得られた上記触媒を含むポリエーテル類をアルカリ金属あるいはその化合物からなる処理剤で処理して上記触媒を失活させ、次に上記ポリエーテル類をイニシエーターとしてそれにエチレンオキシサイドを反応させ、次いで水と吸着剤を加えて水存在下で吸着処理した後濾過して吸着剤を除去し、その後脱水処理することを特徴とするポリエーテル類の製造方法。

【請求項4】アルカリ金属あるいはその化合物が、アルカリ金属単体、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属アルコラート、およびアルカリ金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項3の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエーテル類の製造方法に関するものであり、特にポリエーテルポリオール

【0002】

【従来の技術】イニシエーターにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを開環反応させて得られるポリエーテル類はポリウレタンなどの合成樹脂の原料、界面活性剤、潤滑剤、その他の用途に広く用いられている。イニシエーターはA-(H)_n、(A:水酸基含有化合物の水酸基の水素原子を除いた残基、n:1以上の整数)で表わされる水酸基含有化合物である。イニシエーターとしては、例えば1価アルコール、多価アルコール、1価フェノール、多価フェノールなどがある。また、ヒドロキシアルキルアミノ基を有する化合物(アルカノールアミン類やアミン類-アルキレンオキシサイド付加物など)もイニシエーターとして用いられる。さらに上記イニシエーターにモノエポキシサイドを反応させて得られるポリエーテル類もまたイニシエーターとして用いられる。

【0003】ポリエーテル類は上記イニシエーターにモノエポキシサイドを多数開環付加反応させて得られる下記のような化合物である。

A-[-(R-O-)]_m-H。

ただし、(R-O-)はモノエポキシサイドの開環反応した単位、mは整数を表わす。

【0004】従来、ポリエーテル類を製造する方法としてアルカリ触媒存在下にモノエポキシサイドを反応させる方法が広く用いられている。アルカリ触媒としては水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属化合物が使用されていた。しかしアルカリ触媒を使用して得られるポリエーテル類は、次のような問題点があった。すなわちモノエポキシサイド、特にプロピレンオキシサイドの異性化により生成した不飽和モノオールが開始剤となり、これにモノエポキシサイドが開環付加した不飽和ポリエーテルモノオール(以下、これも不飽和モノオールという)が生成する。

【0005】ポリエーテル類の分子量が高くなるにつれて異性化の割合は増え、この傾向は、分子量6500以上(3官能の場合)で顕著になるためモノエポキシサイドにプロピレンオキシサイドを用いた場合、分子量6500以上のポリエーテル類の合成は事実上不可能であった。

【0006】

【発明の解決しようとする課題】一方、触媒として複合金属シアン化物錯体を用いてポリエーテル類を製造することは知られている(例えば、次の米国特許明細書参照、US 3278457、US 3278458、US 3278 459、US 3427256、US 3427334、US 3427335)。この触媒は上記不飽和モノオールの生成が少なく、また極めて高分子量のポリエーテル類を製造することも可能である。

【0007】しかし上記複合金属シアン化物錯体触媒は以下のような2つの問題点を有している。第1に、複合金属シアン化物錯体を触媒に用いてイニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシサイドを開環反応して得られるポリエーテル類は、触媒の除去が困難であった。触媒を濾過によって分離することも、活性炭のような吸着剤で吸着分離することも不可能である。

【0008】従って、金属シアン化物錯体を用いたポリエーテル類から、この触媒を除去するためには、単に濾過や、吸着剤等で処理するだけでなく、触媒をアルカリもしくは酸で分解してイオン化し、その後これら分解物や残留アルカリ、残留酸を吸着、濾過によって除去することが必要である。

【0009】第2に複合金属シアン化物錯体を触媒に用いて、水酸基へエチレンオキシサイドを反応させることは困難であった。複合金属シアン化物錯体を触媒に用い、イニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシサイドを開環反応して得られるポリエーテル類に引き続きエチレンオキシサイドをフィードすると、エチレンオキシサイドの単独重合体であるポリエチレングリコールが生成し、ポリエーテル類末端水酸基へのエチレンオキシサイドの均一な付加は起こらない。

【0010】複合金属シアン化物錯体触媒をアルカリで

処理して触媒を失活させ触媒残渣を除去する方法や、アルカリ処理後エチレンオキシドを付加させ、その後触媒残渣を除去する方法が知られている。アルカリで処理する方法としては、アルカリ金属やアルカリ金属ヒドロキシド(US 4355188)、アルカリ金属のヒドライド(US 4721818)を使用する方法が知られている。また、これら処理後に吸着剤で処理することも知られている。しかしながら、この方法で複合金属シアン化物錯体の分解物やアルカリ成分を十分に除去するためには多量の吸着剤を必要とし、より少ない量の吸着剤でより完全にこれらを除去する技術の開発が望まれていた。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされた下記の発明を提供するものである。

【0012】複合金属シアン化物錯体触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するイニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加反応させて得られた上記触媒を含むポリエーテル類をアルカリ金属あるいはその化合物からなる処理剤で処理して上記触媒を失活させ、次いで水と吸着剤を加えて水存在下で吸着処理した後濾過して吸着剤を除去し、その後脱水処理することを特徴とするポリエーテル類の製造方法。

【0013】複合金属シアン化物錯体触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するイニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加反応させて得られた上記触媒を含むポリエーテル類をアルカリ金属あるいはその化合物からなる処理剤で処理して上記触媒を失活させ、次に上記ポリエーテル類をイニシエーターとしてそれにエチレンオキシドを反応させ、次いで水と吸着剤を加えて水存在下で吸着処理した後濾過して吸着剤を除去し、その後脱水処理することを特徴とするポリエーテル類の製造方法。

【0014】本発明における複合金属シアン化物錯体は、前記公知例に示されているように下記一般式(1)の構造を有すると考えられる。



ただし、 M^a_1 はZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)などであり、 M^b_2 はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)などであり、Rは有機配位子であり、a、b、xおよびyは、金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、cおよびdは金属の配位数により変わる正の数である。

【0015】一般式(1)における M^a_1 はZn(II)が好ましく、 M^b_2 はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)などが好ましい。有機配位子としては、たとえばケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、アルコール、アミドなどがある。

【0016】上述のごとく一般式(1)で表わされる複合金属シアン化物錯体は、金属塩 $M^a_1X_a$ (M^a_1 、aは上述と同様、Xは M^a_1 と塩を形成するアニオン)とポリシアノメタレート(塩) $Z_e[M^b_2(CN)_f]_d$ (M^b_2 、x、yは上述と同様、Zは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属など、e、fはZ、 M^b_2 の原子価と配位数により決まる正の整数)のそれぞれの水溶液または水と有機溶剤の混合溶媒の溶液を混ぜ合わせ、得られた複合金属シアン化物に有機配位子Rを接触させた後、余分な溶媒および有機化合物Rを除去することにより製造される。

【0017】ポリシアノメタレート(塩) $Z_e[M^b_2(CN)_f]_d$ は、Zには水素やアルカリ金属をはじめとする種々の金属を使用しうが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましい。特に好ましくは通常のアルカリ金属塩、即ちナトリウム塩とカリウム塩である。

【0018】ポリエーテル類は通常モノエポキシドとイニシエーターとの混合物に触媒を存在させて反応させることにより製造される。また、反応系にモノエポキシドを徐々に加えながら反応を行うこともできる。反応は常温下でも起きるが、必要により、反応系を加熱あるいは冷却することもできる。触媒の使用量は特に限定されるものではないが、使用するイニシエーターに対して1~5000ppm程度が適当であり、30~1000ppmがより好ましい。触媒の反応系への導入は、初めに一括して導入してもよいし、順次分割して導入してもよい。

【0019】この複合金属シアン化物触媒を用いると、不飽和モノオールの含有量の少ない、あるいは不飽和モノオールの含有量が少なくかつ極めて高分子量の、ポリエーテル類を合成することが可能である。

【0020】本発明におけるアルカリ金属あるいはその化合物としては、前記公知のアルカリ金属単体、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物等の強アルカリの他、アルカリ金属アルコラートをを用いることができる。これらのアルカリ金属やその化合物のアルカリ金属としてはナトリウムあるいはカリウムが好ましい。アルコラートとしては、1価あるいは多価のアルコールのアルコラートが適当である。アルコールとしては、低沸点のアルコールが好ましい。なぜなら、ポリエーテル類とアルコラートを反応させた後、副生するアルコールを除去することがきわめて容易であるからである。従って、アルコールとしては低級モノオール、特にメタノールあるいはエタノールが好ましい。これら金属のメチラートやエチラートは、取扱い、処理とも容易で、処理剤として工業的に用い易い。

【0021】ここで用いるナトリウムやカリウムのアルコラートは、アルコール溶液として希釈してあるもの、もしくは、粉末の単体を用いることができる。複合金属シアン化物錯体を含むポリエーテル類の処理方法としては、アルカリ金属あるいはその化合物(以下、アルカリ

金属等という)を加え、好ましくは80~180℃、特に100~150℃に加熱し、必要により減圧処理を行なった後、次いで精製を行う方法が好ましい。

【0022】エチレンオキシドを反応させる場合は、アルカリ金属等を加え同様に加熱した後減圧処理を行なって副生するアルコールを除去し、その後エチレンオキシドを反応させ、次いで精製を行う方法が好ましい。

【0023】精製工程ではまず第1段として水と吸着剤を加え、水存在下で吸着処理を行なう。吸着処理は、通常所定温度、所定時間攪拌することにより行なわれる。吸着処理温度は、約40℃~水の沸点が使用され、処理時間は処理量によるが30分以上が適当である。

【0024】吸着剤としてはたとえば合成ケイ酸マグネシウム、アルミノシリケート、シリカ、ゼオライトなどの金属酸化物が好ましく、特に合成ケイ酸マグネシウムが好ましい。水の量はポリエーテル類に対して0.1~20重量%が適当であり、特に0.5~10重量%が好ましい。水の量が少なすぎるとポリエーテル類に結合しているアルカリ金属(アルコキシドとなっていると考えられる)の脱離が不十分となり、精製が不十分となりやすい。また、水の量が多すぎると後記の脱水において時間やエネルギーを多く要するなど経済性が低下しやすい。

【0025】吸着剤の量は、存在する触媒やその分解物あるいはアルカリの量によって変化するものであるが、通常はポリエーテル類に対して0.5~20重量%が適当であり、特に1~10重量%が好ましい。水存在下での吸着処理は、触媒やその分解物あるいはアルカリの吸着性を高め、しかも次の工程における濾過性能を高める効果がある。即ち、濾過速度が高く、濾過収率も高まる。

【0026】吸着処理後濾過を行なってポリエーテル類から吸着剤を除去し、その後脱水を行なって水を除去する。上記のように脱水を先に行なうと濾過効率が低下する。濾過は種々のフィルターを有する濾過器を用いて行なうことができる。脱水は通常減圧下に加熱することによって行なわれる。

【0027】本発明において、吸着処理の前にアルカリ成分の中和やそれによって生成した中和塩の除去を行なってもよい。中和や中和塩の除去は従来アルカリ触媒を用いてポリエーテル類を製造した後の精製において用いられていた方法を採用することができる。中和は酸や酸水溶液を用いて行なわれ、精製した中和塩は濾過で除去することができる。前記吸着濾過は、これにより除去できなかった微細な塩や溶解している塩や金属イオン等の不純物を除去する。このとき使用された水は一旦除去してもよく、そのまま次の吸着処理における水として用いてもよい。酸としては、無機酸すなわち塩酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、硝酸および/またはこれらの酸性塩類などが、有機酸としては、カルボン酸、ポリカルボン酸、スルホン酸等が用いられる。酸の使用量は、アルカリ金属に対し1.0~3.0好ましくは1.0~2.0当量が適当で

ある。

【0028】本発明の方法によって得られるポリエーテル類としてはポリオキシアルキレンポリオールが好ましい。ポリオキシアルキレンポリオールは少なくとも2個の水酸基を有するイニシエーターにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを順次開環付加反応させたものである。

【0029】イニシエーターとしては特に2~8個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。ポリヒドロキシ化合物としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの3価アルコール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ソルビトール、シュクロースなどの4価以上のアルコール、およびこれらのアルコールにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0030】また、ビスフェノールA、レゾール、ノボラックなどのフェノール性水酸基やメチロール基を有する化合物、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどの水酸基と他の活性水素を有する化合物、およびこれらにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0031】さらに、窒素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するモノアミンやポリアミンにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。その他、リン酸やその誘導体、その他のポリヒドロキシ化合物も使用できる。これらポリヒドロキシ化合物は2種以上を併用することもできる。

【0032】本発明は、また、1価のイニシエーターにモノエポキシドを開環反応せしめてポリエーテルモノオールを製造する方法にも適用できる。1価のイニシエーターとしては、たとえばメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、その他のモノオール、フェノール、アルキル置換フェノールなどのフェノール誘導体、およびこれらにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。さらに、窒素原子に結合した水素原子を1個有するモノアミンやポリアミンにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0033】本発明におけるモノエポキシドは、炭素数3以上のモノエポキシドであり、特に炭素数3以上のアルキレンオキシドが好ましい。さらに好ましくは、プロピレンオキシド、1,2-エプヒレンオキシド、2,3-エプヒレンオキシド、エピクロルヒドリンなどの炭素数3~4のアルキレンオキシドが好ましく、

最も好ましくはプロピレンオキサイドである。それら単独あるいはそれらの2種以上またはそれらとステレンオキサイド、グリシジルエーテル、グリシジルエステルなどの他のモノエポキシサイドを併用して使用することができる。2種以上のアルキレンオキサイドの使用あるいはアルキレンオキサイドと他のモノエポキシサイドの使用の場合は、それらを混合して付加しあるいは順次付加し、ランダム重合鎖やブロック重合鎖を形成することができる。

【0034】しかし、複合金属シアン化物を触媒に用いてイニシエーターやポリエーテル類に直接エチレンオキサイドを反応させようとしても、エチレンオキサイドのホモポリマーであるポリエチレングリコールが生成する。このため、たとえばこの触媒を用いてエチレンオキサイドと他のモノエポキシサイドを共重合させることや、複合金属シアン化物を触媒に用いて得られたポリエーテル類に引き続きエチレンオキサイドを反応させて1級水酸基の割合の高いポリエーテル類を得ることは困難である。ただし、イニシエーターとしてオキシエチレン基を有するヒドロシ化合物、たとえばオキシエチレン基を有するポリオキシアルキレンポリオール、を用いることはできる。

【0035】本発明の方法により、アルカリ金属等で処理することによってポリエーテル類の水酸基をアルコール化し、次にエチレンオキサイドを反応させて分子末端にオキシエチレン基を導入し、さらに触媒成分を分離して1級水酸基の割合の高いポリエーテル類を得ることが可能となる。

【0036】得られるポリエーテル類の分子量は特に限定されるものではない。しかし、常温で液状である製品がその用途の面から好ましい。イニシエーター1モルに対するモノエポキシサイドの反応量は少なくとも約10モルが好ましく、少なくとも約50モルがより好ましい。さらに好ましくは、イニシエーターの水酸基当たり平均少なくとも約10分子、特に少なくとも約30分子反応させて得られるポリエーテル類が好ましい。また水酸基価で表わせば、200以下、特に100以下が適当である。たとえば、ポリウレタンの原料としては、水酸基価で表して約5~200、特に5~60の液状ポリエーテルポリオールが好ましい。他の用途、例えば作動油等の油の原料なども上記範囲のポリエーテルポリ（あるいはモノ）オールが好ましい。

【0037】本発明により得られるポリエーテルポリオールは、それ単独であるいは他のポリオール類と併用して用いられるポリウレタン原料用のポリオールとして最も有用である。また、本発明により得られるポリエーテルポリ（あるいはモノ）オールは、ポリウレタン以外の合成樹脂の原料や添加剤の用途にも用いられる。さらに、潤滑油、絶縁油、作動油、その他の油として、あるいはその原料として用いることができる。さらに、本発

明により得られたポリエーテル類はアルキルエーテル化物やアシル化物などの他の化合物に変換して種々の用途に使用しうる。

【0038】以下に本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0039】

【実施例】実施例等に用いた下記のポリオキシプロピレンポリオールは、分子量約500のポリオキシプロピレンポリオールをイニシエーターとし、これに亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒を添加し、プロピレンオキサイドを供給して約120℃で所定分子量になるまで反応させて得られたポリオキシプロピレンポリオールである。製造されたこのポリオキシプロピレンポリオールは、触媒として下記の量の金属成分を含有していた。

【0040】ポリオールA：亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒を含有する(Zn 40ppm, Co 21ppm)、分子量4000のポリオキシプロピレンジオール

ポリオールB：亜鉛ヘキサシアノ鉄錯体触媒を含有する(Zn 60ppm, Fe 32ppm)、分子量6000のポリオキシプロピレントリオール

ポリオールC：亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒を含有する(Zn 80ppm, Co 38ppm)、分子量10000のポリオキシプロピレントリオール

【0041】【実施例1】

ポリオールA1000gにカリウムメチラート(30%メタノール溶液)22.2gを添加し、脱メタノール反応を90℃、20Torrで2時間行った。次いで、水30gと合成ケイ酸マグネシウム50gを加え、90℃、常圧で2時間攪拌して吸着処理し、その後濾紙を用いて濾過を行なった。濾過後、120℃、20Torrで2時間減圧脱水を行なって精製されたポリオールを得た。その性状と濾過速度を表1に示す。

【0042】【比較例1】

ポリオールA1000gにカリウムメチラートを用いて実施例1と同様の条件で脱メタノール反応を行ない、次いで、合成ケイ酸マグネシウム50gを加え、90℃、常圧で2時間攪拌して吸着処理し、その後濾紙を用いて濾過を行なった。濾過途中で濾紙の目詰まりが生じ、全ポリオールの40重量%しか濾過ができなかった。得られたポリオールの性状と濾過速度を表1に示す。

【0043】

【表1】

	実施例1	比較例1
濾過速度 (kg/m ² ·hr)	430	85
ポリオール pH	7.8	8.4
CPR	3.6	9.7
Zn, ppm	1.2	8.0
Co, ppm	0.6	4.1
K, ppm	3.2	15

【0044】【実施例2】

ポリオールB1000gにナトリウムメチラート(95%粉体)5.26gを添加し、脱メタノール反応を90℃、15Torrで1.5時間行った後、エチレンオキサイド200gを導入し、90℃で2時間反応を行なった。次いで、水12gと合成ケイ酸マグネシウム36gを加え、90℃、常圧で2時間攪拌して吸着処理し、その後濾紙を用いて濾過を行なった。濾過後、120℃、20Torrで2時間減圧脱水を行なって精製されたポリオールを得た。その性状と濾過速度を表2に示す。

【0045】【比較例2】

ポリオールB1000gを用いて実施例2と同様のエチレンオキサイドを反応させ、次いで、合成ケイ酸マグネシウム36gを加え、90℃、常圧で2時間攪拌して吸着処理した。その後濾紙を用いて濾過を行なったが濾過性は著しく低いものであった。得られたポリオールの性状と濾過速度を表2に示す。

【0046】

【表2】

	実施例2	比較例2
濾過速度 (kg/m ² ·hr)	680	150
ポリオール pH	7.9	8.8
CPR	4.0	12.5
Zn, ppm	1.5	12.0
Fe, ppm	0.9	6.4
Na, ppm	3.8	21

【0047】【実施例3】

ポリオールC2000gにナトリウムメチラート(95%粉

体)8.4gを添加し、脱メタノール反応を110℃、10Torrで2時間行った後、エチレンオキサイド300gを導入し、110℃で2時間反応を行なった。次に、水23gと酸性ピロリン酸ソーダ19.6g(ナトリウムに対し1.2当量)を添加し、110℃、常圧で1時間中和処理を行なった後、同温度下10Torrで2時間脱水処理を行なった。その後、水115gと合成ケイ酸マグネシウム115gを加え、90℃、常圧で2時間攪拌して吸着処理した後濾紙を用いて濾過を行なった。濾過後、120℃、20Torrで2時間減圧脱水を行なって精製されたポリオールを得た。その性状と濾過速度を表3に示す。

【0048】【比較例3】

ポリオールC2000gを用いて実施例3と同様にエチレンオキサイドを反応させ、次いで実施例3と同一の条件で中和処理と脱水処理を行なった。その後、水を用いず合成ケイ酸マグネシウムのみで実施例3と同様に吸着処理と濾過を行なって精製されたポリオールを得た。その性状と濾過速度を表3に示す。

【0049】

20 【表3】

	実施例3	比較例3
濾過速度 (kg/m ² ·hr)	560	92
ポリオール pH	7.6	8.5
CPR	3.4	10.2
Zn, ppm	1.2	9.8
Co, ppm	0.7	5.2
Na, ppm	3.3	18

30

【0050】

【発明の効果】本発明により複合金属シアン化物錯体触媒を用いて合成されたポリエーテル類からより触媒分解物等の不純物の少ないポリエーテル類が得られる。しかも濾過性が高い方法であるので、精製効率が高く、また製品収率も良好である。この方法は、末端にオキシエチレン基を有するポリエーテル類の製造に特に適した方法である。

40